

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-337450  
(43)Date of publication of application : 07.12.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/027  
C08F 2/50  
C08F290/12  
G02B 5/20  
G03F 7/004

(21)Application number : 2000-153175

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 24.05.2000

(72)Inventor :  
TANIGAWA KEIKO  
KATO SATOSHI  
FUJIWARA HIDEYORI

**(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND COLOR FILTER USING THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photopolymerizable composition having good image forming property and excellent in heat resistance and a color filter using the photopolymerizable composition.

**SOLUTION:** The photopolymerizable composition contains (A) a resin binder comprising an alkali-soluble resin having a double bond equivalent of  $\leq 420$  obtained by reacting a carboxyl-containing polymer as a precursor with an epoxy-containing ethylenically unsaturated compound, (B) an ethylenically unsaturated compound and (C) a photopolymerization initiator. The color filter is obtained by forming pixels using the photopolymerizable composition on a transparent substrate.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 09.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-337450

(P2001-337450A)

(43)公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 F 7/027

C 0 8 F 2/50

290/12

G 0 2 B 5/20

G 0 3 F 7/004

識別記号

5 1 5

1 0 1

5 0 5

F I

G 0 3 F 7/027

C 0 8 F 2/50

290/12

G 0 2 B 5/20

G 0 3 F 7/004

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

2 H 0 2 5

2 H 0 4 8

4 J 0 1 1

4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2000-153175(P2000-153175)

(22)出願日 平成12年5月24日 (2000.5.24)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 谷川 景子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 加藤 聰

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光重合性組成物及びそれを用いたカラーフィルタ

(57)【要約】

【目的】 良好的な画像形成性を有すると共に耐熱性に優れた光重合性組成物、及び、該光重合性組成物を用いたカラーフィルタを提供する。

【構成】 下記の (A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分を含有してなる光重合性組成物、及び、透明基板上に、該光重合性組成物を用いた画素が形成されてなるカラーフィルタ。

(A) 前駆体としてのカルボキシル基含有重合体にエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させることにより得られ、その二重結合当量が420以下であるアルカリ可溶性樹脂からなるバインダー樹脂

(B) エチレン性不飽和化合物

(C) 光重合開始剤

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を含有してなることを特徴とする光重合性組成物。

(A) 前駆体としてのカルボキシル基含有重合体にエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させることにより得られ、その二重結合当量が420以下であるアルカリ可溶性樹脂からなるバインダー樹脂

(B) エチレン性不飽和化合物

(C) 光重合開始剤

【請求項2】 (A)成分における前駆体としてのカルボキシル基含有重合体の酸価が250～700mg KOH/gである請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項3】 (A)成分におけるエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物のエポキシ基が脂環式エポキシ基である請求項1又は2に記載の光重合性組成物。

【請求項4】 (A)成分のバインダー樹脂の酸価が5～200mg KOH/gである請求項1乃至3のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項5】 (A)成分のバインダー樹脂の重量平均分子量が1,500～150,000である請求項1乃至4のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項6】 更に色材(F)成分を含有する請求項1乃至5のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項7】 透明基板上に、請求項6に記載の光重合性組成物を用いた画素が形成されてなることを特徴とするカラーフィルタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、良好な画像形成性を有すると共に耐熱性に優れた光重合性組成物、及び、該光重合性組成物を用いたカラーフィルタに関し、特に、液晶表示素子や固体撮像素子等に使用されるカラーフィルタの画素又はブラックマトリックス等の着色画像の形成に有用な光重合性組成物、及び、それを用いたカラーフィルタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、液晶表示素子や固体撮像素子等に使用されるカラーフィルタは、通常、ガラス、プラスチックシート等の透明基板上に、格子状、ストライプ状、又はモザイク状等に配置して形成したブラックマトリックス間に、赤、緑、青(RGB)等の3種以上の異なる色パターンの画素を配列した構造とされており、各画素の光量を調整することによりマルチカラーやフルカラーに対応可能とされると共に、ブラックマトリックスが各色間の混色抑制によるコントラストの向上や光漏れによる駆動素子の誤作動を防ぐ役割を果している。

【0003】 そして、その画素の形成方法としては、染色法、電着法、インクジェット法、顔料分散法等の各種の方法が用いられているが、今後の大型化において有望

視されている顔料分散法は、溶剤中に分散剤を用いて色材を分散させ、光重合性不飽和化合物、光重合開始剤、及びバインダー樹脂等を加えた塗布液を、透明基板上に塗布し、乾燥させた後、フォトマスクを介して露光し、現像処理して色パターンを形成し、熱処理して固着する操作を各色毎に繰り返す方法が採られており、そのバインダー樹脂としては、アクリル系重合体が主として用いられ、中で、例えば、特開平8-211607号、特開平8-259624号、特開平8-262221号各公報等に開示されるような、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系重合体にエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させることにより得られるアルカリ可溶性樹脂が注目されている。

【0004】 しかしながら、従来より知られる前記バインダー樹脂を用いた光重合性組成物は、例えば、色パターン固着工程や表面へのITO電極形成工程等において200℃以上の高温下に晒された際、画素が黄変する等により光透過率が低下し、結果として色純度が低下する等の欠点があり、その改良が望まれている。

【0005】 一方、ブラックマトリックスの形成方法としては、透明基板上にクロム等の金属の蒸着膜を形成し、その金属膜をエッティング処理する方法が採られているが、生産性が劣る等の点から樹脂化が精力的に検討されており、例えば、特開平6-51499号、特開平9-230126号各公報等には、ブラックマトリックス用としての光重合性樹脂組成物が開示されているが、現像性や解像性等の点で満足し得るには到っておらず、更なる改良が望まれているのが現状である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前述の従来技術に鑑み、カラーフィルタの画素又はブラックマトリックス等の着色画像の形成のための光重合性組成物における前述の点に解決を与えるべくなされたものであって、従って、本発明は、良好な画像形成性を有すると共に耐熱性に優れた光重合性組成物、及び、該光重合性組成物を用いたカラーフィルタを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、光重合性組成物におけるバインダー樹脂として、カルボキシル基含有重合体にエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させることにより得られたアルカリ可溶性樹脂の二重結合量を特定の範囲とすることにより、前記目的を達成できることを見出し本発明を完成したものであって、即ち、本発明は、下記の(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を含有してなる光重合性組成物、を要旨とする。

【0008】 (A) 前駆体としてのカルボキシル基含有重合体にエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させることにより得られ、その二重結合当量が420以

下であるアルカリ可溶性樹脂からなるバインダー樹脂

(B) エチレン性不飽和化合物

(C) 光重合開始剤

【0009】又、本発明は、透明基板上に、更に色材(F)成分を含有する前記光重合性組成物を用いた画素が形成されてなるカラーフィルタ、を要旨とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の光重合性組成物を構成する(A)成分のバインダー樹脂は、前駆体としてのカルボキシル基含有重合体にエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させることにより得られたアルカリ可溶性樹脂からなる。

【0011】ここで、前駆体としてのカルボキシル基含有重合体としては、具体的には、例えば、①(メタ)アクリル酸〔尚、本発明において、(メタ)アクリルとは、アクリル及びメタクリルを意味するものとする。〕、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸類、②琥珀酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸等の飽和カルボン酸やフタル酸等の芳香族カルボン酸のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート付加物類、具体的には、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル琥珀酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル琥珀酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチル琥珀酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルフタル酸等、③(メタ)アクリル酸の $\varepsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等のラクトン付加物類、④ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの無水琥珀酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等の酸無水物付加物類、等のカルボキシル基含有単量体の単独重合体、⑤前記①~④等のカルボキシル基含有単量体と、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、メトキシフェニル(メタ)アクリレート、ベン

ジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-アルコキシメチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸誘導体類、N-ビニルピロリドン等のビニル複素環式化合物類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物類、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン、ブチレン等のその他のビニル化合物類、及び、メチル(メタ)アクリレートマクロマー、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートマクロマー、スチレンマクロマー等のマクロマー類、等の共単量体との共重合体等が挙げられる。

【0012】これらのカルボキシル基含有単量体、及び共重合体における共単量体は、2種以上が併用されていてもよく、中で、カルボキシル基含有単量体としては(メタ)アクリル酸が好ましく、又、共重合体における共単量体としては、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0013】本発明における前駆体としてのカルボキシル基含有重合体は、KOHの中和滴定による酸価が250~700mg KOH/gであるものが好ましい。酸価が前記範囲未満では、後述するエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させて側鎖に導入するエチレン性不飽和結合の量が不十分となって、バインダー樹脂としての、ひいては光重合性組成物としての耐熱性が劣る傾向となり、一方、前記範囲超過では、バインダー樹脂としての、ひいては光重合性組成物としての画像形成性が悪化する傾向となる。

【0014】そのために、前駆体としてのカルボキシル基含有重合体としては、前記単独重合体及び共重合体の中で、カルボキシル基含有単量体の占める割合が20~90モル%の共重合体が好ましく、40~80モル%の共重合体が特に好ましい。カルボキシル基含有単量体の占める割合が前記範囲未満では、後述するエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させて側鎖に導入するエチレン性不飽和結合の量が不十分となって、バインダー樹脂としての、ひいては光重合性組成物としての耐熱性が劣る傾向となり、一方、前記範囲超過では、バインダー樹脂としての、ひいては光重合性組成物としての画像形成性が悪化する傾向となる。

【0015】又、前駆体としての前記カルボキシル基含有重合体に反応させるエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、脂肪族エポキシ基含有エチ

ン性不飽和化合物類、脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物類等が挙げられる。

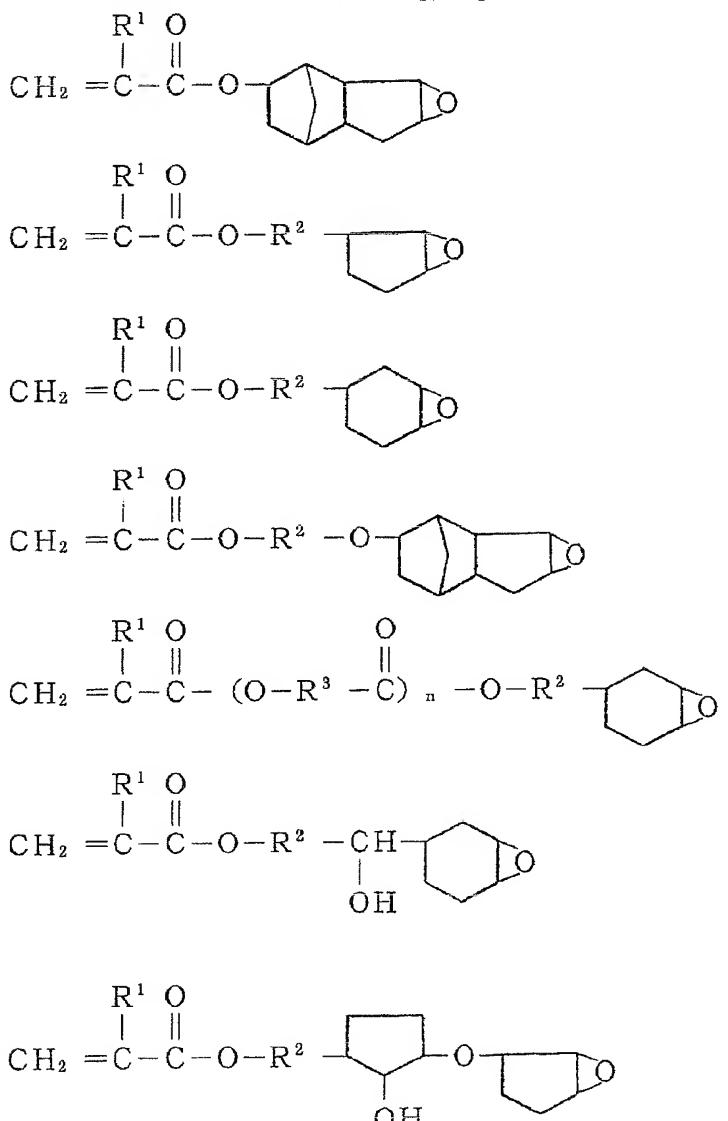
【0016】具体的には、脂肪族エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物類としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジルイソクロトネート、クロトニルグリシジルエーテル、イソクロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、N-(3,5-ジメチル-4-グリシジル)ベンジルアクリルアミド等が挙げられる。

【0017】又、脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物類

\* 和化合物類の場合、その脂環式エポキシ基としては、例えば、2,3-エポキシシクロペンチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、7,8-エポキシ[トリシクロ[5.2.1.0]デシ-2-イル]基等が挙げられ、又、エチレン性不飽和結合としては、(メタ)アクリロイル基に由来するものであるのが好ましく、好適な脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。尚、以下の化合物において、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>は炭素数1~10のアルキレン基、R<sup>3</sup>は炭素数1~10の炭化水素基をそれぞれ示し、nは0~10の整数である。

【0018】

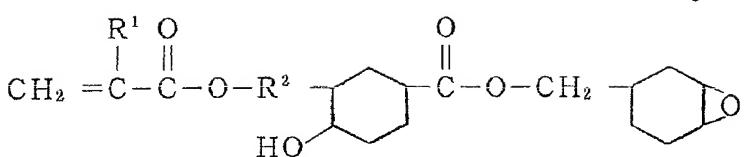
【化1】



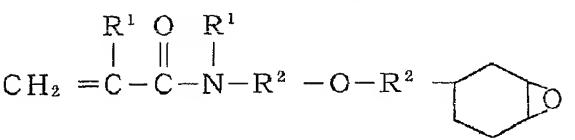
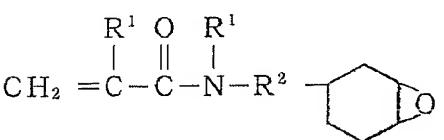
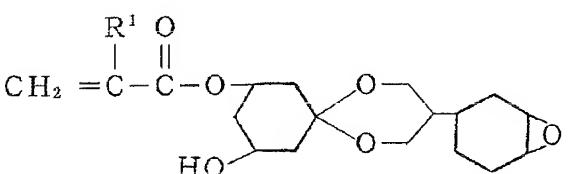
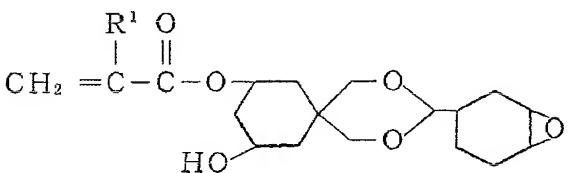
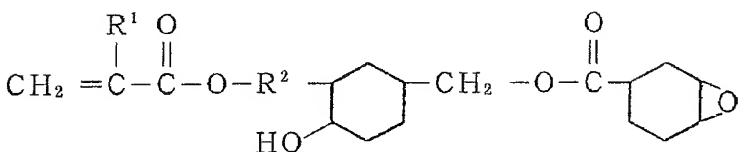
【0019】

【化2】

7



8



【0020】本発明において、以上のエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物の中で、脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物類が好ましく、就中、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0021】本発明において、前駆体としての前記カルボキシル基含有重合体に前記エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させ、前記カルボキシル基含有重合体の側鎖にエチレン性不飽和結合を導入するには、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルホスフィン等を触媒として、有機溶剤中、反応温度50～150℃で数～数十時間反応させることにより得られたアルカリ可溶性樹脂であつて、その二重結合当量が420以下であることを必須と

【0022】その際、本発明におけるバインダー樹脂としては、前記カルボキシル基含有重合体の有するカルボキシル基の50～95モル%が前記エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物と反応したものであるのが好ましく、60～80モル%が反応したものであるのが更に好ましい。カルボキシル基の反応率が前記範囲未満では、バインダー樹脂としての、ひいては光重合性組成物としての耐熱性が劣る傾向となり、一方、前記範囲超過では、バインダー樹脂としての、ひいては光重合性組成物としてのアルカリ可溶性が低下し、現像性が不足して画像形成性が悪化する傾向となる。

【0023】本発明の光重合性組成物を構成する(A)成分のバインダー樹脂は、前記カルボキシル基含有重合体に前記エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させることにより得られたアルカリ可溶性樹脂であつて、その二重結合当量が420以下であることを必須と

し、400以下であるのが好ましい。二重結合当量が前記範囲超過では、バインダー樹脂としての、ひいては光重合性組成物としての耐熱性が劣ることとなる。

【0024】尚、ここで、二重結合当量とは、前記カルボキシル基含有重合体の側鎖に導入されたエチレン性不飽和結合基 (C=C) 1モル当たりのバインダー樹脂重量をg数で表したものである。

【0025】又、本発明のバインダー樹脂としては、アルカリ現像性の面から、KOHによる中和滴定による酸価が5~200mg KOH/gであるものが好ましく、10~160mg KOH/gであるものが更に好ましい。又、塗布性の面から、ゲルペーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が1,500~150,000であるものが好ましく、3,000~100,000であるものが更に好ましい。

【0026】本発明の光重合性組成物を構成する(B)成分のエチレン性不飽和化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けたときに、後述する(C)成分の光重合開始剤の作用により付加重合し、場合により架橋、硬化するようなラジカル重合性のエチレン性不飽和結合を分子内に少なくとも1個有する化合物である。

【0027】エチレン性不飽和結合を分子内に1個有する化合物としては、具体的には、例えは、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸、及びそのアルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン等が挙げられるが、重合性、架橋性、及びそれに伴う露光部と非露光部の現像液溶解性の差異を拡大できる等の点から、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物であるのが好ましく、又、その不飽和結合が(メタ)アクリロイルオキシ基に由来するアクリレート化合物が好ましい。

【0028】エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物としては、代表的には、不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類、ヒドロキシ

(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とのウレタン(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリル酸又はヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリエポキシ化合物とのエポキシ(メタ)アクリレート類、及び、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類等が挙げられる。

【0029】そのエステル類としては、具体的には、例えは、前記の如き不飽和カルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ノナメチレングリコール、トリメチロールエタン、テトラメチロールエタン、

トリメチロールプロパン、グリセロール、ペントエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、及びそれらのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えは、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールプロピレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート等、及び同様のクロトネート、イソクロトネート、マレエート、イタコネート、シトラコネート等が挙げられる。

【0030】更に、そのエステル類として、前記の如き不飽和カルボン酸と、ヒドロキノン、レゾルシン、ピロガロール等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えは、ヒドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシンジ(メタ)アクリレート、ピロガロルトリ(メタ)アクリレート等、又、前記の如き不飽和カルボン酸と、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の複素環式ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えは、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート等、又、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸とポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えは、(メタ)アクリル酸とフタル酸とエチレングリコールとの縮合物、(メタ)アクリル酸とマレイ

ン酸とジエチレングリコールとの縮合物、(メタ)アクリル酸とテレフタル酸とペンタエリスリトールとの縮合物、(メタ)アクリル酸とアジピン酸とブタンジオールとグリセリンとの縮合物等が挙げられる。

【0031】又、そのウレタン（メタ）アクリレート類としては、具体的には、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ペントエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタントリ（メタ）アクリレート等のヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物と、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、リジンメチルエステルトリイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン等の脂肪族ポリイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニルメタン）、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等の芳香族ポリイソシアネート、イソシアヌレート等の複素環式ポリイソシアネート、等のポリイソシアネート化合物との反応物等が挙げられる。

【0032】又、そのエポキシ(メタ)アクリレート類としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸、又は前記の如きヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物と、(ポリ)エチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)テトラメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ペンタメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ヘキサメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ソルビトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族ポリエポキシ化合物、フェノールノボラックポリエポキシ化合物、ブロム化フェノールノボラックポリエポキシ化合物、(o-, m-, p-)クレゾールノボラックポリエポキシ化合物、ビスフェノールAポリエポキシ化合物、ビスフェノールFポ

リエポキシ化合物等の芳香族ポリエポキシ化合物、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の複素環式ポリエポキシ化合物、等のポリエポキシ化合物との反応物等が挙げられる。

【0033】又、その(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス

10 [ (メタ) アクリロイルオキシエチル] ホスフェート、  
 (メタ) アクリロイルオキシエチレングリコールホスフ  
 ェート等が挙げられる。

【0034】又、その他のエチレン性不飽和化合物として、前記以外に、例えば、エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、フタル酸ジアリル等のアリルエステル類、ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物類等が挙げられる。以上のエチレン性不飽和化合物は、それぞれ単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

20 【0035】本発明の光重合性組成物を構成する(C)成分の光重合開始剤は、光照射されたときに活性ラジカルを発生するラジカル発生剤であって、代表的には、ハロメチル化s-トリアジン誘導体類、ハロメチル化1,3,4-オキサジアゾール誘導体類、ビイミダゾール誘導体類、チタノセン誘導体類、アセトフェノン誘導体類、ベンゾフェノン誘導体類、及びベンゾイン誘導体類等が挙げられる。

【0036】そのハロチル化s-トリアジン誘導体類としては、具体的には、例えば、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-ブロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2, 4-ブタジエニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-ブロピルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン。

アジン、2- (p-エトキシナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (p-エトキシカルボニルナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2, 4, 6-トリス (ジブロモメチル) - s-トリアジン、2, 4, 6-トリス (トリブロモメチル) - s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス (トリブロモメチル) - s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス (トリブロモメチル) - s-トリアジン等が挙げられる。

【0037】又、そのハロメチル化1, 3, 4-オキサジアゾール誘導体類としては、具体的には、例えば、2-（p-メトキシフェニル）-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-（p-メトキシスチリル）-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-（o-ベンゾフリル）-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-〔 $\beta$ -（o-ベンゾフリル）ビニル〕-5-トリクロロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール等が挙げられる。

2' - ビス (o-ブロモフェニル) - 4, 4', 5,  
 5' - テトラ (o, p-ジクロロフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ブロモフェニル) - 4,  
 4', 5, 5' - テトラ (p-ヨードフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ブロモフェニル) -  
 4, 4', 5, 5' - テトラ (o-クロロ-p-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ク

ロロフェニル) -4, 4', 5, 5' - テトラ (p-クロロナフチル) ビイミダゾール等が挙げられる。

【0039】又、そのチタノセン誘導体類としては、具体的には、例えば、ジシクロペニタジエニルチタニウムジクロライド、ジシクロペニタジエニルチタニウムビスフェニル、ジシクロペニタジエニルチタニウムビス(2, 4-ジフルオロフェニル)、ジシクロペニタジエニルチタニウムビス(2, 6-ジフルオロフェニル)、ジシクロペニタジエニルチタニウムビス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)、ジシクロペニタジエニルチタニウムビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、ジシクロペニタジエニルチタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペニタフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペニタジエニル)チタニウムビス(2, 4-ジフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペニタジエニル)チタニウムビス(2, 6-ジフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペニタジエニル)チタニウムビス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペニタジエニル)チタニウムビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペニタジエニル)チタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペニタフルオロフェニル)、ジシクロペニタジエニルチタニウムビス[2, 6-ジフルオロー-3-(1-ピロリル)フェニル]等が挙げられる。

【0 0 4 0】又、そのアセトフェノン誘導体類としては、具体的には、例えば、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル-(p-メチルチオフェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン、1, 1, 1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン等が挙げられる。

【0041】又、そのベンゾフェノン誘導体類としては、具体的には、例えば、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

ントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体類、9-フェニルアクリジン、9-(p-メトキシフェニル)アクリジン等のアクリジン誘導体類、9, 10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体類、及び、シクロペンタジエニル基含有金属アーレーン錯体類等が挙げられる。

【0043】本発明において、以上の光重合開始剤は、それぞれ単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。中で、ビイミダゾール誘導体類、及びチタノセン誘導体類が好ましい。

【0044】本発明の光重合性組成物は、前記(A)成分のバインダー樹脂、前記(B)成分のエチレン性不飽和化合物、及び前記(C)成分の光重合開始剤を含有してなり、バインダー樹脂として前記(A)成分のバインダー樹脂以外のバインダー樹脂を更に含有してもよいが、これらの各成分の含有割合は、光重合性組成物全量(但し、後述する溶剤を除く。)に対して、前記(A)成分が5~80重量%、前記(B)成分が5~80重量%、前記(C)成分が0.1~20重量%の範囲であるのが塗膜性、現像性、画像形成性等の面から好ましい。

【0045】本発明において、活性光線の照射時に前記(C)成分の光重合開始剤を活性化して効果的に活性ラジカルを発生させるために、更に、増感色素(D)成分を含有しているのが好ましく、その増感色素としては、例えば、特開平3-239703号公報、特開平5-289335号公報等に記載されるクマリン系色素類、特開昭63-221110号公報等に記載される3-ケトクマリン系色素類、特開平4-219756号公報、特開平4-221958号公報等に記載されるキサンテン系色素類、特開平6-19240号公報等に記載されるピロメテン系色素類、特開昭47-2528号公報、特開昭54-155292号公報、特開昭56-166154号公報、特開昭59-56403号公報等に記載される(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトン系色素類、スチリル系色素類、特開平6-295061号公報等に記載されるジュロリジル複素環系色素類、及び、WO96/23237号公報等に記載されるジアミノベンゼン系色素類等が挙げられる。

【0046】これらの増感色素の中で、本発明においては、アミノ基とフェニル基を分子内に有する化合物が好ましく、それらの化合物として、具体的には、例えば、2-アミノベンズフェノン、4-アミノベンズフェノン、3, 4-ジアミノベンズフェノン、3, 3'-ジアミノベンズフェノン、4, 4'-ジアミノベンズフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンズフェノン等のベンズフェノン系化合物類、(p-ジメチルアミノ

フェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾイミダゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール等のp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物類等が挙げられる。

【0047】又、本発明の光重合性組成物は、前記成分以外に、光重合開始能力の向上を目的として、更に、水素供与性化合物(E)成分を含有しているのが好ましく、その水素供与性化合物としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、3-メルカブト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカブト-4(3H)-キナゾリン、β-メルカブトナフタレン、エチレングリコールジチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等のメルカブト基含有化合物類、ヘキサンジチオール、トリメチロールプロパントリスチオグリコネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等の多官能チオール化合物類、N, N-ジアルキルアミノ安息香酸エステル、N-フェニルグリシン、又はそのアンモニウムやナトリウム塩等の塩、同上のエステル等の誘導体、フェニルアラニン、又はそのアンモニウムやナトリウム塩等の塩、同上のエステル等の誘導体等の芳香族環を有するアミノ酸又はその誘導体類等が挙げられる。

【0048】本発明の光重合性組成物における前記(D)成分の増感色素、及び前記(E)成分の水素供与性化合物の含有割合は、光重合性組成物全量(但し、後述する溶剤を除く。)に対して、前記(C)成分の光重合開始剤と前記(D)成分及び(E)成分の合計が0.1~20重量%の範囲で、前記(D)成分が0.01~5重量%、前記(E)成分が0.01~5重量%の範囲であるのが感度等の面から好ましい。

【0049】又、本発明の光重合性組成物は、更に、色材(F)成分を含有することにより、カラーフィルター

における赤、緑、青（RGB）等の画素、及びブラックマトリックスの形成に有用なものとなり得、その色材としては、各種染顔料を用いることができるが、本発明においては、耐光性等の面から顔料が好ましい。

【0050】その画素形成用の各色色材としては、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンゾイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリノン系等の有機顔料及び各種無機顔料を用いることができ、具体的には、例えば、C. I. (カラーインデックス) Nameで、C. I. ピグメントレッド9、同97、同122、同123、同149、同168、同177、同180、同192、同215、同216、同217、同220、同223、同224、同226、同227、同228、同240、C. I. ピグメントグリーン7、同36、C. I. ピグメントブルー15、同15:6、同22、同60、同64、C. I. ピグメントブラック7、C. I. ピグメントイエロー20、同24、同86、同93、同109、同110、同117、同125、同137、同138、同139、同147、同148、同153、同154、同166、同168、C. I. ピグメントオレンジ36、同43、同51、同55、同59、同61、C. I. ピグメントバイオレット19、同23、同29、同30、同37、同40、同50、C. I. ピグメントブラック23、同25、同26等が挙げられる。

【0051】又、ブラックマトリックス形成用の黒色色材としては、黒色色材を単独若しくは複数で使用する単色の場合、又は、赤色、緑色、青色等の色材を複数で使用する混色の場合があり、それらの色材は、無機又は有機の顔料、染料の中から適宜選択して用いられるが、顔料の場合には、通常、平均粒径を1μm以下、好ましくは0.5μm以下に分散して用いるのが好ましい。

【0052】その混色の場合の色材としては、具体的には、例えば、前述の画素における例示顔料の他に、括弧内にC. I. No. を記して例示すれば、ビクトリアピュアブルー（42595）、クリスタルバイオレット（42555）、クリスタルバイオレットラクトン、オーラミンO（41000）、カチロンブリリアントフービン（ベーシック13）、ローダミン6GCP（45160）、ローダミンB（45170）、サフランニンOK70:100（50240）、エリオグラウシンX（42080）、ファーストブラックHB（26150）、No. 120/リオノールイエロー（21090）、リオノールイエローGRO（21090）、シムラーファーストイエロー-8GF（21105）、ベンジジンイエロー-4T-564D（21095）、シムラーファーストレッド4015（12355）、リオノールレッドB4401（15850）、ファーストゲンブルーTGR-L（74160）、リオノールブルーSM（26150）等が挙げられ、更に、C. I. ピグメントブルー1

5:1、同15:4等が挙げられる。

【0053】又、単色の場合の黒色色材としては、カーボンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等が挙げられ、中で、遮光性、画像特性等の面から、カーボンブラックが好ましい。

【0054】そのカーボンブラックとしては、具体的には、例えば、三菱化学社製の商品名で、「MA7」、「MA8」、「MA11」、「MA100」、「MA210」、「MA230」、「#52」、「#50」、「#47」、「#45」、「#2700」、「#2650」、「#2200」、「#1000」、「#990」、「#900」等、デグサ社製の商品名で、「Printex95」、「Printex90」、「Printex85」、「Printex75」、「Printex55」、「Printex45」、「Printex40」、「Printex30」、「Printex3」、「PrintexA」、「PrintexG」、「SpecialBlack550」、「SpecialBlack350」、「SpecialBlack250」、「SpecialBlack100」等、キャボット社製の商品名で、「Monarch460」、「Monarch430」、「Monarch280」、「Monarch120」、「Monarch800」、「Monarch4630」、「REGAL99」、「REGAL99R」、「REGAL415」、「REGAL415R」、「REGAL250」、「REGAL250R」、「REGAL330」、「BLACK PEARLS480」、「BLACK PEARLS130」等、コロンビアンカーボン社製の商品名で、「RAVEN11」、「RAVEN15」、「RAVEN30」、「RAVEN35」、「RAVEN40」、「RAVEN410」、「RAVEN420」、「RAVEN450」、「RAVEN500」、「RAVEN780」、「RAVEN850」、「RAVEN890H」、「RAVEN1000」、「RAVEN1020」、「RAVEN1040」等が挙げられる。

【0055】本発明の光重合性組成物における前記(F)成分の色材の含有割合は、光重合性組成物全量(但し、後述する溶剤を除く。)に対して、20~80重量%の範囲であるのが好ましく、30~70重量%の範囲であるのが特に好ましい。

【0056】尚、本発明の光重合性組成物には、必要に応じて、各種添加剤、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール等の熱重合防止剤、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクロレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、トリエチレングリコールジカブリレート等の可塑剤、シランカップリング剤等の密着性向上剤、

塗布性改良剤、現像性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等の通常用いられる各種の添加剤が更に含有されていてもよい。

【0057】本発明の前記光重合性組成物は、使用目的に応じて、例えば、無溶剤で又は適当な溶剤を用いた溶液又は分散液として支持体上に塗布し、乾燥させた形態、或いは更にその上に酸素遮断のための保護層を設けた形態、異相媒体中に小滴分散させて複数種を多層に塗布した形態、マイクロカプセル中に内包させて支持体上に塗布した形態等の使用形態を探って画像形成材として用いられるが、本発明の光重合性組成物は、該組成物を適当な溶剤を用いた溶液又は分散液として支持体上に塗布した後、加熱し乾燥させることにより、支持体上に本発明の光重合性組成物の層を形成させ、画像露光し、現像処理した画像形成材として用いるのに好適である。

【0058】ここで、溶液又は分散液として用いるにおける溶剤としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、具体的には、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、エチレングリコールアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコール系溶剤、エチルホルメート、アミルホルメート、エチルアセテート、エチルアセトアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、アミルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、ブチル-3-メトキシプロピオネート、メチルラクテート、エチルラクテート、エチル-2-ヒドロキシブチレート、ブチルブチレート、ブチルステアレート、エチルカブレート、ジエチルオキサレート、エチルピルベート、エチルベンゾエート等のエステル系溶剤、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、n-

(11) 20

ドデカン、ジイソブチレン、ジペンテン、ヘキセン、メチルシクロヘキセン、ビシクロヘキシル、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤、アミルクロライド、ブチルクロライド等のハロゲン化炭化水素系溶剤、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルペンタノール等のアルコール系溶剤、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジアミルエーテル、ジヘキシルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、エチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルノニルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メトキシメチルペンタノン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸等のプロピオン酸系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ベンゾニトリル等の高極性溶剤、或いはこれらの混合溶剤等が挙げられる。溶剤の使用割合は、光重合性組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。

【0059】前記溶剤は、沸点が100~200°Cの範囲にあるものが好ましく、120~170°Cの範囲にあるものが更に好ましい。

【0060】尚、本発明の光重合性組成物において、前記(F)成分の色材は、色材に、界面活性剤、顔料誘導体、高分子化合物等の分散剤と溶剤を加えて、例えば、ペイントコンディショナー、サンドグライナー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等の分散機で、通常は、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ等のビーズを用いて、100°C以下の温度で分散処理することによりインキとして調製されたものであるのが好ましく、従って、前記(F)成分の色材を含有する光重合性組成物の前記溶剤による溶液又は分散液の調製は、予め前記溶剤に分散剤を加えて色材を分散処理したインキに、前記(A)成分のバインダー樹脂、前記(B)成分のエチレン性不飽和化合物、及び前記(C)成分の光重合開始剤を加え、必要に応じて、更に前記(D)成分の増感色素、前記(E)成分の水素供与性化合物、及びその他添加剤等を添加し、必要に応じて更に前記溶剤を追加して濃度を調整することによりなされたものであるのが好ましい。

【0061】本発明において、前記光重合性組成物を前記溶剤の溶液又は分散液として支持体上に塗布し、乾燥させることにより、支持体上に前記光重合性組成物の層を形成させ、画像露光し、現像処理する使用形態の中で、特に、透明基板上に、前記光重合性組成物を用いた画素又はブラックマトリックス、就中、画素を形成したカラーフィルタとしての使用形態が好適である。

【0062】そのカラーフィルタの製造法としては、常法に従って、透明基板上に、前記色材を含有する光重合性組成物の溶液又は分散液を塗布し、乾燥させて光重合性組成物の層を形成させた後、該層をフォトマスクを介して画像露光し、現像処理することにより、色材として黒色色材を用いてブラックマトリックスを形成することができ、或いは、赤、緑、青（RGB）等の各色色材を用いて各色毎に同様の操作を繰り返して実施することにより画素を形成することができる。

【0063】ここで、その透明基板としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等の飽和ポリエステル、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホン等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂、或いは各種のガラス板等が挙げられ、特に、耐熱性の点からガラス板、耐熱性プラスチックが好ましく用いられる。尚、これら透明基板には、表面の接着性等を改良するため、予め、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマー等によるアンダーコート処理等の表面処理が施されてもよい。

【0064】又、塗布は、特に限定されないが、例えば、スピンドルコーティング、ワイヤーバー、フローコーティング、ダイコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング等の塗布装置を用いてなされ、乾燥は、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブン等を用いて、40～150℃程度の温度で、10秒～60分程度の時間でなされる。

【0065】又、画像露光する光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タンクスランプ、メタルハライドランプ、超高压水銀灯、高压水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源や、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が用いられる。尚、特定の照射光のみを用いる場合には、光学フィルタを利用してもよい。

【0066】又、現像液としては、未露光部の光重合性組成物層を溶解させ得る有機溶剤、例えば、アセトン、塩化メチレン、トリクロレン、シクロヘキサン等を用いることもできるが、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、第二磷酸ナトリウム、第三磷酸ナトリウム、第二磷酸アンモニウム、第三磷酸アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、又は、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミ

ン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン化合物、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アンモニウム化合物等の有機アルカリ剤の水溶液が好ましく、これら有機又は無機のアルカリ剤の0.1～5重量%程度の水溶液からなるアルカリ現像液が好ましく用いられる。

【0067】尚、後者のアルカリ現像液には、必要に応じて、例えば、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基を有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤等の界面活性剤、水溶性の有機溶剤、湿润剤、水酸基又はカルボン酸基を有する低分子化合物等を含有させることができ、特に、界面活性剤は、現像性、解像性、地汚れ等の改良に有効である。

【0068】現像処理は、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等により、通常10～50℃、好ましくは15～45℃程度の温度でなされる。又、現像処理後に、透明基板上に形成された画素及びブラックマトリックスの膜強度、耐溶剤性、及び耐アルカリ性等の向上を図るため、150～300℃程度の温度で熱処理するのが好ましい。

【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0070】(A) 成分のバインダー樹脂の製造例1

30 斯チレン26.56g、アクリル酸73.44g、アゾイソブチロニトリル2g、及びエタノール400gを反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、78℃で4時間反応させた後、反応液に水を注ぎ、沈殿物を濾過し、減圧乾燥させることにより、スチレン/アクリル酸共重合体57gを得た。得られた共重合体は、1H-NMRの分析結果よりスチレン/アクリル酸の共重合割合がモル比で37/63であり、KOHの中和滴定による酸価が423mg KOH/g、グルバーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が14,400のものであった。

【0071】前記で得られた共重合体10g、p-メトキシフェノール0.015g、及びテトラエチルアンモニウムクロライド0.05gをプロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート33.8gに溶解させた後、3.4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート12.6gを滴下し、90℃で32時間反応させ、反応液を水に再沈殿し、乾燥させることにより、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するバインダー樹脂を得た。得られたバインダー樹脂は、スチレン/アクリル酸共重合体のカルボキシル基の68モル%が3,4-エポキシシ

クロヘキシルメチルアクリレートで付加されたものであり、二重結合当量が377、酸価が60mg KOH/g、重量平均分子量が35,900のものであった。

【0072】(A) 成分のバインダー樹脂の製造例2  
(比較例用)

前記製造例1と同様の方法にて、共重合割合がモル比で60/40であり、酸価が240mg KOH/g、重量平均分子量が13,800のスチレン/アクリル酸共重合体を得た。得られた共重合体10g、p-メトキシフェノール0.05g、及びテトラエチルアンモニウムクロライド0.015gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.2gに溶解させた後、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート5.7gを滴下し、90℃で32時間反応させ、反応液を水に再沈殿し、乾燥させることにより、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するバインダー樹脂を得た。得られたバインダー樹脂は、スチレン/アクリル酸共重合体のカルボキシル基の6.4モル%が3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートで付加されたものであり、二重結合当量が550、酸価が56mg KOH/g、重量平均分子量が20,100のものであった。

【0073】(F) 成分の色材インキ調製例1

(F) 成分の色材としてのフタロシアニンブルー(東洋インキ社製「リオノールブルーES」)22.4gを、高分子分散剤(ビックケミー社製「Disperbyk 161」)8.97g、及び分散助剤(ゼネカ社製「ソルスベース5000」)1.12gと共に、溶媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート74g、及び、0.5mm径のジルコニアビーズを入れたペイントコンディショナーに仕込み、25~45℃で6時間分散処理することにより、青色インキを調製した。

【0074】実施例1

(A) 成分のバインダー樹脂として前記製造例1で得られた樹脂溶液5.63g、(B) 成分のエチレン性不飽和化合物としてジベンタエリスリトールヘキサアクリレート0.75g、(C) 成分の光重合開始剤として2,2'-ビス(オークロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビミダゾール0.10g、(D) 成分の増感色素として4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン0.07g、(E) 成分の水素供与性化合物として2-メルカプトベンゾチアゾール0.02g、及び(F) 成分の色材として前記調製例1で得られた青色インキ5.67g、並びに赤素系界面活性剤(住友スリーエム社製「FC-430」)0.001gを、溶媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート12.65gに加えて、攪拌、混合することにより、光重合性組成物塗布液を調製した。

【0075】この光重合性組成物塗布液をスピンコータにてガラス基板(旭硝子社製「AN635」)に塗布

し、ホットプレートにて70℃で2.5分間乾燥させることにより、光重合性組成物層を形成した。この光重合性組成物層を有するガラス基板について、波長450nmにおける光線透過率を分光光度計(日立計測エンジニアリング社製「U-3500」)を用いて測定した。

【0076】次いで、この光重合性組成物層を超高圧水銀灯で200mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、空气中、230℃で30分間の熱処理(ポストベーク)を施すことにより、重合、硬化させて着色樹脂層とした。この着色樹脂層を有するガラス基板について、波長450nmにおける光線透過率を前記と同様にして測定したところ、予め測定したポストベーク前の光重合性組成物層を有するガラス基板の光線透過率に対して、光線透過率(%)の絶対値として1.8ポイントの低下量であった。引き続いて、この着色樹脂層を有するガラス基板を230℃で1時間放置した後、又、250℃で1時間放置した後、それぞれの光線透過率を測定したところ、予め測定したポストベーク前の光重合性組成物層を有するガラス基板の光線透過率に対して、光線透過率(%)の絶対値として、それぞれ、2.7ポイント、3.1ポイントの低下量であった。

【0077】比較例1

(A) 成分のバインダー樹脂として前記製造例2で得られた樹脂を用いた外は、実施例1と同様にして、光重合性組成物塗布液を調製し、該光重合性組成物層をガラス基板上に形成し、光線透過率を測定し、露光、熱処理(ポストベーク)を施すことにより着色樹脂層を形成した。この着色樹脂層を有するガラス基板についての光線透過率は、予め測定したポストベーク前の光重合性組成物層を有するガラス基板の光線透過率に対して、光線透過率(%)の絶対値として3.1ポイントの低下が認められた。引き続いて、この着色樹脂層を有するガラス基板を230℃で1時間放置した後、又、250℃で1時間放置した後、それぞれの光線透過率を測定したところ、予め測定したポストベーク前の光重合性組成物層を有するガラス基板の光線透過率に対して、光線透過率(%)の絶対値として、それぞれ、4.5ポイント、5.6ポイントの低下が認められた。

【0078】このように、本発明の光重合性組成物により形成された着色樹脂層は、熱処理(ポストベーク)によって或いは更に高温下に晒されても、比較例に代表される従来の光重合性組成物の場合に較べて、光線透過率の低下が小さく、結果として色劣化が少なく耐熱性に優れていることが明らかである。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、良好な画像形成性を有すると共に耐熱性に優れた光重合性組成物、及び、該光重合性組成物を用いたカラーフィルタを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤原 英資  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA10 AB13 AC01  
AD01 BC13 BC33 BC74 BJ00  
CA00 CB43 CC11  
2H048 BA11 BA45 BA47 BA48 BB02  
BB42  
4J011 QA02 QA03 QA04 QA06 QA09  
QA13 QA15 QA22 QA23 QB03  
SA01 SA21 SA31 SA78 SA79  
SA83 SA86 SA88  
4J027 AA02 BA03 BA04 BA05 BA06  
BA09 BA14 BA21 BA24 BA25  
BA26 BA27 BA28 BA29 CA12  
CA34 CB03 CB04 CB10 CC04  
CD08 CD10